

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.
2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome
Chuo-ku
Toyko 103-8666
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 January 2000 (26.01.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 99065	International application No. PCT/JP99/07237

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TORAY INDUSTRIES, INC. (for all designated States except US)
HATADA, Kenji (for US)

International filing date : 22 December 1999 (22.12.99)

Priority date(s) claimed :

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 14 January 2000 (14.01.00)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
National : CA, CN, KR, SG, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

Shinji IGARASHI

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PC

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

Receiving Office use only	
International Application No.	
International Filing Date	22. 12. 99
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum)	9 9 0 6 5

Box No. I TITLE OF INVENTION	
MULTILAYER FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME	
Box No. II APPLICANT	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) TORAY INDUSTRIES, INC. 2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-8666 Japan	
<input type="checkbox"/> This person is also inventor.	
Telephone No. 03-3245-5648	
Facsimile No. 047-350-6062	
Teleprinter No. J22623	
State (that is, country) of nationality: Japan	State (that is, country) of residence: Japan
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) Kenji HATADA 758, Ryosenji, Ritto-cho, Kurita-gun, Shiga 520-3035 Japan	
This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: Japan	State (that is, country) of residence: Japan
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teleprinter No.	
<input type="checkbox"/> Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐
- ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1)				
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA)
(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / E P

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request : 3
description (excluding sequence listing part) : 15
claims : 3
abstract : 1
drawings : 3
sequence listing part of description :
Total number of sheets : 25

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. ☐ fee calculation sheet
2. ☐ separate signed power of attorney
3. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:
4. ☐ statement explaining lack of signature
5. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
6. ☐ translation of international application into (language):
7. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. ☐ other (specify):

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application:

Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

TORAY INDUSTRIES, INC.

Kenji HATADA

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / E P	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

For International Bureau use only

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001)

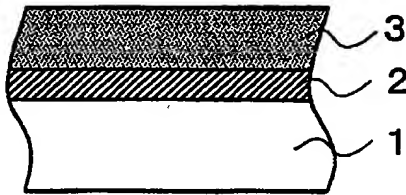
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/45930 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/08, 9/00, 27/00 (HATADA, Kenji) [JP/JP]; 〒520-3035 滋賀県栗太郡栗東町霊仙寺758 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP99/07237
- (22) 国際出願日: 1999 年 12 月 22 日 (22.12.1999) (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, SG, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 畑田 研司 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYERED FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多層フィルムおよびその製造方法



(57) Abstract: A multilayered film which is excellent in quality and processability and can be safely and stably produced. The film is characterized in that it comprises a substrate and, formed thereon, a polymer resin layer and a vapor-deposited film of a metal and/or a metal oxide and that at least 80 wt.% of the polymer resin layer is accounted for by a polymer of an unsaturated compound having at least two ethylene bonds and/or acetylene bonds per molecule and having neither an acrylic nor methacrylic group. The film having a vapor-deposited metal coating is usable as a packaging film having gas-barrier properties, a film for capacitors, etc.

(57) 要約:

本発明は、品質および加工性に優れ、安全かつ安定に生産できる多層フィルムを提供することを目的とする。

本発明の目的は、基材上に高分子樹脂層と、金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜とが設けられ、かつ、該高分子樹脂層が分子内に少なくとも 2 個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物が重合されてなる高分子を、該高分子樹脂層の 80 重量%以上含むことを特徴とする多層フィルムによって達成される。

本発明の多層フィルムは、ガスバリア性を有する包装用金属蒸着フィルム、コンデンサ用の金属蒸着フィルムなどとして用いることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明細書

多層フィルムおよびその製造方法

技術分野

本発明はガスバリア性を有する包装用金属蒸着フィルム、コンデンサ用の金属蒸着フィルムなどとして用いられる多層フィルムに関するものである。

背景技術

アルミニウムなどの金属、あるいは SiO_x 、 Al_2O_x などの金属酸化物をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムなどに蒸着した蒸着フィルムは、酸素バリア性あるいは水蒸気バリア性に優れており、食品包装用フィルムとして広く用いられている。一方これらの蒸着フィルムの欠点は、フィルムが引っ張られると金属蒸着膜や金属酸化物蒸着膜に亀裂が入り、バリア性能が低下することであり、製袋の際にフィルムが製袋機のセーラで折り曲げられながら引っばられるため、蒸着膜に亀裂が入りガスバリア性能が低くなることが問題になっている。また金属酸化物蒸着膜の場合、金属酸化物蒸着膜上に印刷をすると印刷インクによって金属酸化物が化学変化し、バリア性能が低下することも重大な問題になっている。

これらの対策として金属または金属酸化物を蒸着したフィルムに樹脂をコーティングする方法が実用化されているが、蒸着とコーティングの2つの加工工程が必要のため製造価格が高くなり、価格的に使用される用途が限定されるという問題を抱えている。

一方米国特許5,440,446号には、シート状物上に金属蒸着膜を設け、さらに該金属蒸着膜上にアクリル単量体を蒸着した後、電子線で架橋したアクリル高分子樹脂層を設けたコンデンサ用金属蒸着フィルム、およびシート状物上に同様の方法にてアクリル高分子樹脂層を設け、次いで金属蒸着膜を設け、さらに該金属蒸着膜上に同様の方法でアクリル高分子樹脂層を設けた包装用金属蒸着フィルムが提案されている。

また、米国特許第4, 842, 893号、および米国特許5, 032, 461号には、金属を蒸着する蒸着機内において、蒸着金属膜上にアクリル（メタクリル）酸エステルを蒸発器により蒸発させて蒸着金属膜上に蒸着し、次いで電子線にて該アクリル（メタクリル）酸エステルを電子線重合し、高分子樹脂層を形成する方法が提案されている。

しかしながら米国特許5, 440, 446号で提案された方法には次の問題がある。

(1) アクリル（メタクリル）酸エステルから形成される高分子樹脂層は下部の金属蒸着膜との密着力が弱い。さらに袋にするために行われる他のフィルムとのラミネートにおいて該高分子樹脂層上に接着剤として積層される溶融押し出しオレフィン系樹脂（例えばLLDPEなど）、あるいは接着剤との密着力が弱く、容易に剥離してしまう。

(2) アクリル（メタクリル）酸エステルから形成された高分子樹脂層が積層されたフィルムは摩擦係数が高くなり、ラミネートの際、フィルムにしわが入り、ラミネートができない。

また、米国特許第4, 842, 893号、および米国特許5, 032, 461号で提案された方法には次のような問題がある。

(3) アクリル（メタクリル）酸エステルが蒸発器内の該モノマーを霧状化する装置上で熱重合して該装置に付着し、長時間の稼働中に該装置が動かなくなる。こうなると該アクリル（メタクリル）酸エステルが霧状化されず、液滴として加熱された蒸発器内に送られるため、蒸発器内で熱重合を起こし、蒸発器内が重合物で詰まってしまう。

(4) アクリル酸、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸、メタクリル酸エステル系モノマーは皮膚刺激および臭気が強く、取り扱いにくい問題がある。

発明の開示

本発明は上記のような問題を解決し、品質および加工性に優れ、安定に生産できる多層フィルムを提供することを目的とする。

本発明の目的は、基材上に高分子樹脂層と、金属蒸着膜および／または金属酸

化物蒸着膜とが設けられ、かつ、該高分子樹脂層が分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物が重合されてなる高分子を、該高分子樹脂層の80重量%以上含むことを特徴とする多層フィルムによって達成される。

また本発明の目的は、真空蒸着機内において、基材上に高分子樹脂層と金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜とを蒸着するに際して、分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物を蒸着し、次いで該不飽和化合物にエネルギー線を照射することにより前記高分子樹脂層を形成することを特徴とする多層フィルムの製造方法によって達成される。

図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は、それぞれ本発明の多層フィルムの異なる構成例を示す図である。第4図は、本発明の多層フィルムを製造する装置の一例を示す概略図である。第5図は、不飽和化合物を蒸着する工程において、不飽和化合物に電圧を印加することによって不飽和化合物を霧状化する装置例の概略図である。第6図は、不飽和化合物を霧状にして蒸着する工程において、モノマー蒸発器と基材との間に電圧を印加する装置例の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の基材は、金属または金属酸化物を蒸着することができるものであれば特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの有機高分子樹脂からなる無延伸あるいは延伸フィルム、あるいはアルミニウム、銅などの金属からなる箔が好ましい。中でも、ポリプロピレンまたはポリエステルからなるフィルムが好適に用いられる。なお、基材表面は接着性改良などのためにコロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理などの表面処理、あるいは樹脂コーティング層、または溶融押し出しによる樹脂層などの積層が行われていても良い。なかでも、プラズマ処理がもっとも好ましい。

本発明の金属蒸着膜の材料としては、特に限定されないが、Al、Cu、Sn、In、Znなどの金属、あるいは2種以上の金属の混合物もしくは合金などを用いることができる。金属酸化物蒸着膜の材料としては、特に限定されないが、 SiO_x 、 Al_2O_x 、 InO_x 、 SnO_x などの金属酸化物、あるいは2種以上の金属酸化物の化合物または混合物などを用いることができる。さらに、本発明の酸化物蒸着膜とは、不完全酸化物蒸着膜をも含むものである。

蒸着膜の厚みは、フィルムの要求特性に応じ、適宜適切な厚みにすることができる。金属蒸着膜の厚みは、バリア特性、導電性および蒸着フィルムのフレキシブル性などから、 $0.01\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ が好ましい。金属酸化膜蒸着膜の厚みは、バリア性、絶縁耐電圧およびフレキシブル性などから $0.006\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の多層フィルムの構成は、その用途に応じ、第1図に示すような基材(1)/高分子樹脂層(2)/金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜(3)、もしくは第2図に示すような基材(1)/金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜(3)/高分子樹脂層(2)、あるいは第3図に示すようなこれらが多層に積層された構成をとることができる。

例えば包装用蒸着フィルムのバリア性の向上、及び製袋におけるバリア低下を抑える目的には、基材/金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜/高分子樹脂層の順に積層された構成が好ましく、バリア性を向上する目的には、基材/高分子樹脂層/金属蒸着膜または/および金属酸化物蒸着膜の順に積層された構成が好ましい。またコンデンサ用蒸着フィルムにおいて、基材を透過してくる水分による金属蒸着膜の腐食を防止する目的、あるいはセルフヒーリング性を改良する目的には、基材/高分子樹脂層/金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜の順に、積層された構成が好ましい。耐湿性を向上させるには基材/金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜/高分子樹脂層の順に積層された構成が好ましい。また金属蒸着膜および/または金属酸化物蒸着膜/高分子樹脂の層を数十から数千層設けることにより小型の積層コンデンサを作ることができる。

なお、高分子樹脂層上に金属蒸着膜または金属酸化物蒸着膜を設ける場合は該高分子樹脂層表面をプラズマ処理することにより、密着性を一層上げることがで

きる。

もちろん、本発明の構成はこれらに限定されるものではなく、基材の上に金属蒸着膜、金属酸化物蒸着膜、高分子樹脂層がどのような順序で何層積層されてもよい。

本発明の高分子樹脂層の厚さは、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.02\mu\text{m}$ 未満では品質改良の効果が小さく、また $1\mu\text{m}$ を越すと金属蒸着フィルムがべとついたり、コンデンサ用蒸着フィルムでは界面分極により誘電正接が高くなる問題が生じてくる。より好ましい厚みは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

本発明の高分子樹脂層は、分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物が重合されてなる高分子を該高分子樹脂層の80重量%以上含むことが必要である。このような不飽和化合物は、アクリル系化合物またはメタクリル系化合物と比較して、真空中において熱によって容易に重合、硬化することがなく、蒸発器内で詰まりを起こしにくい。さらにエネルギー線によって容易に重合および／または架橋する特性も有しているため、安定して多層フィルムを製造することができる。

不飽和化合物としては不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンから選ばれた1種以上の化合物が、熱安定性が良く、かつエネルギー線により良好な重合および／または架橋をするため好ましい。なかでも天然物質より分離した不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンは、皮膚刺激や、好ましくない臭気が少なくいためより好ましい。中でも、乾性油、半乾性油は、エネルギー線によって重合および／または架橋反応し、高分子化することから好ましい。特にヨウ素価が100以上の不飽和化合物が、品質、加工性、生産性の点で好ましい。

なお、ここで言う“天然物質より分離”とは、天然物質より搾油あるいは抽出することはもちろん、搾油あるいは抽出された物質を用いて、さらに加水分解等の反応を行ったり、搾油あるいは抽出された物質から、さらにその成分の一部を分離したり、それらの2種以上を混合することも含む。

本発明における不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンとしては、例えば、これらを含む天然油脂類、あるいは天然油脂類より抽出した物質の加水分解物を挙げるができる。中でもひまし油、椰子油、大豆油、アマニ油、パーム核油、サフラワ油、桐油、トール油、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、トリリノール酸グリセリド、トリリノレン酸グリセリド、シトラール、ミトロネラル、ミトロネロール、ネロリドール、ゲラニオール、ミルセン、リナロール、およびリモネンから選ばれた1種以上の化合物を特に好ましく挙げるができる。

なお、不飽和化合物に20重量%以下の他のラジカル重合可能な有機単量体を加えても良い。20重量%以下であれば、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのアクリロイル基を有する有機単量体を加えても熱重合する確率が低く、生産上問題が少ない。

本発明の多層フィルムは、高分子樹脂層と金属蒸着膜または金属酸化物蒸着膜との接着性が良好であり、また他の樹脂を積層する際、積層された樹脂あるいはラミネート用接着剤との接着性も良好であり、さらに摩擦係数も低く、金属蒸着フィルムにしわを発生させることなくラミネート加工ができる。さらに従来の積層フィルムに比べ極めて薄い、膜厚1 μm 以下の高分子樹脂層が積層されているにも関わらず、高分子樹脂層の架橋度が高いため、フィルムが引っ張られても金属蒸着膜や金属酸化物膜に亀裂が入らず、金属蒸着フィルムのバリア性能が低下することがない。また、水分透過性が低いため、高湿度下においても金属蒸着フィルムの蒸着膜の腐食速度が遅いなどの優れた特徴を有している。これらの優れた特性のため本発明の多層フィルムは、包装用フィルム、あるいはコンデンサ用フィルムに適している。

本発明の多層フィルムは、真空蒸着機内において、基材上に高分子樹脂層と金属蒸着膜および／または金属酸化物とを蒸着するに際して、分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物を蒸着し、次いで該不飽和化合物にエネルギー線を照射することにより前記高分子樹脂層を形成することによって製造することができる。

本多層フィルムを製造する装置の一例の概略図である第4図を用いて本多層フィルムの製造方法の一例について具体的に説明する。真空蒸着機(4)内にて、巻き出しロール(5)より基材(1)を巻き出し、次いで該基材表面をプラズマ処理装置(6)にてプラズマ表面処理する。次いで冷却ロール(7)上にて金属蒸発源(8)より蒸発させた金属および/または金属酸化物を該表面処理した基材上に蒸着する。さらに該蒸着膜上にモノマー蒸発器(9)より蒸発させた不飽和化合物を蒸着した後、エネルギー線照射装置(10)を用い該不飽和化合物蒸着層にエネルギー線を照射して、該不飽和化合物を重合および/または架橋することによって、該不飽和化合物の重合物および/または架橋物からなる高分子樹脂層を形成し、巻き取りロール(11)に巻き取る。なお、第4図において、

(12)は基材巻き出し、巻き取り槽と蒸発源槽の真空度に差をつけるための真空仕切り板、(13)は蒸発した金属粒子が真空槽内全域に付着することを防ぐための防着板である。本概略図において真空排気装置、排気ライン、プラズマ処理装置(6)、モノマー蒸発器(9)、エネルギー線照射装置(10)などの電源ライン、モノマー蒸発器(9)のモノマー配管ライン、あるいは基材走行系のロール等は記載省略されている。

不飽和化合物を蒸着する方法は特に限定されないが、不飽和化合物を霧状にして加熱した容器壁に衝突させることにより該不飽和化合物を蒸発させ、基材上もしくは金属および/または金属酸化物蒸着膜上に蒸着する方法が好ましい。本発明で用いる不飽和化合物は真空中でも熱重合しにくいので、米国特許第4,696,719号に記載されているような超音波振動子を用いる霧状化装置を採用することも可能である。

より好ましい方法は、不飽和化合物に加電することによって霧状化した後、蒸発器内に導入し、加熱した蒸発器内壁に衝突させることにより霧状の不飽和化合物を蒸発させ、基材上へ蒸着する方法である。加電を行う方法としては、不飽和化合物を電圧を印加した加電電極に触れさせることによって加電を行う方法が好ましい。

本方法を実施するための装置の一例の概略図(第5図)を用いて具体的に説明する。この装置は、真空壁(14)と、開口部(16)を有する蒸発器(15)

と、不飽和化合物配送管（１７）と、定量ポンプ（１８）と、開閉バルブ（１９）と、噴霧管（２０）と、電極（２１）と、電源（２２）とで構成されている。

真空壁（１４）の（Ａ）側は、真空に保持されており、冷却ドラム（７）上を基材１が走行している。また（Ｂ）側は大気に曝された状態である。

不飽和化合物は脱気され、貯蔵されている有機化合物供給槽（図示せず）から不飽和化合物配送管（１７）を通じて、真空を保持できる定量ポンプ（１８）により規定量が開閉バルブ（１９）をへて噴霧管（２０）に送り込まれる。噴霧管（２０）には電極（２１）が挿入されている。不飽和化合物は該電極（２１）によって加電されることで、静電気を帯びて霧状となり、高温に保持された蒸発器（１５）の内壁へと噴霧される。噴霧された不飽和化合物は加熱された該蒸発器（１５）の内壁に衝突すると同時に蒸発し、蒸発器の先端の細い開口部（１６）を通して基材（１）の表面に付着する。該基材（１）は冷却ドラム（７）によって冷却されているため、該基材（１）に付着した不飽和化合物は凝集し、該基材（１）の表面に不飽和化合物が蒸着され、薄膜が形成される。

噴霧管（２０）は有機化合物配送管（１７）および蒸発器（１５）と電氣的、熱的に絶縁されており、かつ内部に不飽和化合物に電圧を加電する電極（２１）が組み込まれている。該電極（２１）は噴霧管（２０）とは電氣的に絶縁され、また噴霧管（２０）の内部では裸の金属であるが、外部では絶縁被覆が施され電源（２２）に結線され、電源（２２）より電圧、電流が供給されている。

電源（２２）から供給する電圧、電流は直流、交流、および直流を重ねた交流のいずれであってもよいが、一般に不飽和化合物は誘電性であるため、直流を重ねた交流が好ましい。電極（２１）にかかる電圧の極性は蒸発器（１５）に対し正負どちらでもよく、電圧は、真空度および電極（２１）と蒸発器（１５）との距離に依存するが、ピーク電圧で１００Ｖから１０ＫＶ程度が好ましい。１００Ｖ未満では不飽和化合物が帯びる静電気量が少なく、細かな霧状になりにくく、また１０ＫＶを越えると電極（２１）と蒸発器（１５）の間でアーク放電が起きやすくなり、不飽和化合物の噴霧状態が不安定になる。より好ましい電圧は３００Ｖから６ＫＶである。

また、上記したように電極により加電を行うことが好ましいが、電極を用いず、

噴霧管を不飽和化合物配送管、蒸発器および真空壁などのその他の機器と電氣的に絶縁し、かつ噴霧管に電源より直接電圧を供給することによって不飽和化合物に加電することもできる。この場合、噴霧管にかかる電圧は100Vから1KVが好ましい。100V未満では有機化合物が霧状になりにくく、また1KVを越すと噴霧管の先端の部分などと蒸発器との間でアーク放電が発生しやすくなる。より好ましい電圧は300Vから600Vである。

本発明を実施する雰囲気は、必ずしも真空中に限定されず、大気中であってもよいが、真空中の方が蒸発した不飽和化合物の平均自由行程が長く、基材表面に均一で、薄膜の蒸着膜層を形成できることからより好ましい。

蒸発器の温度は、その内壁のすべての面が、不飽和化合物の蒸気圧が蒸発器内の圧力以上になる温度以上に加熱されていれば良い。

蒸発した不飽和化合物が装置内に拡散することにより、あるいは、基材に付着した不飽和化合物が再蒸発することにより、基材以外の装置内壁や装置内の部品に該不飽和化合物が付着して、皮膜を形成し、装置内が汚染される可能性がある。装置内に付着した不飽和化合物は装置内の駆動系の安定した動きを阻害し、ひどい場合は動きを止める可能性がある。さらに掃除に時間がかかり、生産性を悪化させるなどの問題を引き起こす可能性がある。

本問題を解決する好ましい方法は、不飽和化合物を霧状にして加熱容器壁に衝突させることにより、該不飽和化合物を蒸発させ、該加熱容器の開口部を通じて金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜上に蒸着する際、該加熱容器の開口部と金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜との間に電圧を印加しながら該不飽和化合物を蒸着する方法である。

本方法を実施するために好適な装置の一例の概略図（第6図）を用いて、本方法を具体的に説明する。なお、本発明は本装置に限定されるものではない。この装置は、真空壁（14）と、開口部（16）を有する蒸発器（15）と、不飽和化合物配送管（17）と、定量ポンプ（18）と、開閉バルブ（19）と、超音波振動子が組み込まれた噴霧管（20）と、電圧を印加するための導線（23）、（28）と、電源（24）と、基材（1）に電圧を印加するための金属ロール（27）とで構成されている。さらに開口部は多数の微細孔、あるいは網状構造

を持った金属製の電極板（２６）と、該電極板と蒸発器（１５）を電氣的に絶縁する絶縁板（２５）と、蒸発器（１５）に設けられた狭い開口口とからなっている。電極板（２６）と金属ロール（２７）は各々導線（２３）、（２８）によって電源（２４）と結線され、電極板（２６）と金属ロール（２７）との間に電圧が印加されている。

真空壁（１４）の（Ａ）側は、真空に保持されており、冷却ドラム（７）上を基材（１）が走行している。基材（１）上の金属蒸着膜は、金属ロール（１４）に接触することによって電源（１１）より電圧が印加されている。なお、（Ｂ）側は大気に曝された状態である。

不飽和化合物は脱気され、貯蔵されている不飽和化合物供給槽（図示せず）から不飽和化合物配送管（１７）を通じて、真空を保持できる定量ポンプ（１８）により規定量が開閉バルブ（１９）をへて噴霧管（２０）に送り込まれる。噴霧管（２０）には超音波振動子が組み込まれており、噴霧管内の振動子（ホーン）に触れた不飽和化合物は、振動子の超音波振動によって霧状になって、高温に保持された蒸発器（１５）の内壁へと噴霧される（第６図では超音波電源および超音波振動発生装置は図示せず。超音波振動子の詳細は図示せず。）。噴霧された不飽和化合物は、加熱された該蒸発器（１５）の内壁に衝突すると同時に蒸発し、蒸発器の先端の開口部（１６）を通して蒸着機内空間に放出される。このとき開口部の電極板（２６）と基材（１）の間に電圧が印加されているため該蒸気が帯電し、さらに開口部（１６）と基材（１）間の電界に導かれ、基材（１）の表面に静電気力によって付着する。該基材（１）は冷却ドラム（７）によって冷却されているため、該基材（１）に付着した不飽和化合物は容易に凝集し、該基材（１）の表面に不飽和化合物の薄膜が形成される。また基材に付着した不飽和化合物は基材と静電気力で付着しているため、付着した有機化合物が再蒸発する確率は低い。

なお電圧は蒸発器（１５）に直接印加することもできる。このときは蒸発器（１５）の開口口に多数の微細孔を設けるか、網状構造などにすることが好ましい。

電源（２４）から供給する電圧、電流は直流、交流、および直流を重畳した交

流のいずれであってもよいが、一般に不飽和化合物は誘電性であるため、直流を重ねた交流が好ましい。電圧は、真空度および基材（１）と蒸発器（１５）との距離に依存するが、ピーク電圧で５０Ｖから１０ＫＶ程度が好ましい。５０Ｖ未満では不飽和化合物蒸気が帯びる帯電量が少なく、不飽和化合物蒸気が基材以外の蒸着機内空間に拡散しやすくなる。また１０ＫＶを越えると基材あるいは蒸着機内の金属部品と開口部（１６）または金属ロール（２７）との間でアーク放電が起きやすくなり、不飽和化合物の付着状態が不安定になる。より好ましい電圧は１００Ｖから３ＫＶである。

本発明で言うエネルギー線とは紫外線、電子線、イオン粒子、 α 線、 β 線、 γ 線、励起原子、励起分子、プラズマなどを指す。特にエネルギー線が、紫外線、イオン化した原子、イオン化した分子などのイオン、励起原子、または励起分子からなる群から選ばれた１種以上のエネルギー線であることが好ましい。これらのエネルギー線は、酸素原子を含む分子からなるガス、あるいは他のガスとの混合ガスを用いたプラズマ中に存在するので、エネルギー線として酸素原子を含む気体のプラズマを用いることも好ましい。通常プラズマ中のイオンや、励起ガス粒子は不飽和化合物層深くには進入できないが、本発明では不飽和化合物層の厚みが薄いので、不飽和化合物層全てを重合および／または架橋できる。

アクリル（メタクリル）系モノマーを用いた場合、酸素はラジカルの捕獲剤になり、重合を阻害することが知られているが、本発明の不飽和化合物は酸素によって重合および／または架橋できるので、酸素ガスプラズマは、より適したエネルギー線となりうる。

以下、実施例にて本発明を詳述するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

（実施例１）

厚み１８ μ mの表面処理を行った二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東レ（株）製：製品名：“トレファン”）に、 5×10^{-3} Paに排気した真空蒸着機内で、アルミニウムを吸光度OD 2.3になるよう蒸着した。次いで２００℃に加熱したモノマー蒸発器の中に超音波振動子によって霧状化したリノレン酸を供給し、蒸発したリノレン酸を、蒸発器に設けられたスリットを通して、前記アルミニウ

ム蒸着膜上に蒸着した。蒸着されたりノレン酸層の膜厚が $0.06\mu\text{m}$ になるように超音波振動子に供給するリノレン酸量を制御した。

次いでエネルギー線照射装置の箱形のアノード電極の内部にArガスと酸素の混合ガス（酸素ガス濃度：30mol%）を供給した。該アノード電極の内部には、カソード電極が、アノード電極から絶縁されて設置されている。該カソード電極に、 -10KV の高電圧を印加して箱形のアノード電極内にグロー放電を生じさせ、プラズマを形成した。該プラズマ中の高エネルギー電子、Arイオンおよび酸素ガスの一部を電界によって加速し、アノード電極に設けたスリットを通して、前記アルミニウム蒸着フィルム上のリノレン酸層に照射することにより、リノレン酸を重合させて、膜厚 $0.06\mu\text{m}$ の高分子樹脂層を得た。本操作は長さ21000mのフィルムロールを用い、蒸着速度 $500\text{m}/\text{min}$ で連続的に行った。約45分間安定して蒸着でき、ほぼフィルムロール全長に相当する多層フィルムが得られた。

得られた多層フィルムにLLDPE樹脂（線状低密度ポリエチレン）を溶融押し出し積層すると共にCPPフィルム（未延伸ポリプロピレンフィルム）とラミネートした。ラミネート加工性、該ラミネートフィルムの接着性、酸素バリア性、および引っ張り試験機で6%引っ張った後のフィルムの酸素バリア性を調べた。

フィルムの製造性、ラミネート加工性、接着性共に良好であり、酸素バリア性（初期値）も $3.0\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ と高いバリア性を示した。また6%延伸後の酸素バリア性も $3.0\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ であり、耐久性も良好であった。

なお、ラミネート加工性、接着性および酸素バリア性の測定、評価方法は以下のとおりである。

（1）ラミネート加工性

Tダイを用い 290°C の温度で溶融押出したLLDPEにて前記多層フィルムとCPPフィルムをラミネートした。構成は基材フィルム／金属蒸着膜／高分子樹脂層／LLDPE樹脂／CPPフィルムとなる。

（2）接着性

上記のラミネート加工フィルムを15mm幅に切断し、基材フィルムとCPPフィルムとの間の接着力をT剥離法で測定した。接着力が 1.18N （120gf）

以上ある場合を接着力良好とした。

(3) 酸素バリア性

測定装置として、MOCON-Oxygen Transmission Analysis System社のOX-TRAN 2/20を用い、22.8℃、0%RHの条件下で、多層フィルムの酸素透過率を測定した。また多層フィルムを引っ張り試験機にて6%または10%引き延ばした後の酸素透過率を測定し、フィルムが引き延ばされた際の酸素バリア性の変化を調べた。

(比較例1)

不飽和化合物としてリノレン酸に代えてテトラエチレングリコールジアクリレートを用いた以外は実施例1と同様にして、多層フィルムを作成し、評価した。

蒸着開始後10分後に超音波振動子の動きが止まったので、蒸着を中止した。真空蒸着機を開放し、モノマー蒸発器を調べたところ、モノマー蒸発器の内部に重合物が堆積していた。

また、ラミネート加工時にフィルムにしわが発生し、ラミネート加工性も不良であり、接着性も不良であった。酸素バリア性は、初期値は1.5 ml/m²·day、6%延伸後1.5 ml/m²·dayと良好であった。

酸素バリア性は優れているものの、製造性およびラミネート加工性が悪く、実用化が困難である。

(比較例2)

不飽和化合物の蒸着を行わなかった以外は実施例1と同様にして、多層フィルムを作成し、評価した。

製造性、ラミネート加工性および接着性は良好であり、酸素バリア性も初期値は7.5 ml/m²·dayと比較的良好であったが、6%延伸後の酸素バリア性は、30 ml/m²·dayと大きく悪化した。

(実施例2)

厚み12 μmの表面処理を行った二軸延伸ポリエステルフィルム（東レ(株)製：製品名：“ルミラー”）に、5×10⁻³ Paに排気した真空蒸着機内で、アルミニウムを吸光度OD 2.3になるよう蒸着した。次いで、300℃に加熱したモノマー蒸発器の中に超音波振動子によって霧状化した大豆油（ヨウ素価：13

4) を供給し、蒸発した該大豆油を該モノマー蒸発器に設けられたスリットを通して、前記アルミニウム蒸着膜上に蒸着した。蒸着された大豆油層の膜厚が0.06 μm になるように超音波振動子に供給する大豆油量を制御した。

次いで、エネルギー線照射装置の箱形の接地電極の内部にArガスと酸素ガスの混合ガス（酸素ガス濃度：30 mol%）を供給した。該接地電極の内部には、高電圧印加電極が、該接地電極から絶縁されて設置されている。該高電圧印加電極に、ピーク電圧600 Vの高周波電圧を印加して、箱形の接地電極内にグロー放電を生じさせ、プラズマを形成した。該接地電極に設けたスリットを通して、プラズマの一部を導き出し、前記アルミニウム蒸着フィルム上の大豆油層に照射することにより、大豆油を重合させて、膜厚0.06 μm の高分子樹脂層を得た。本操作は長さ21000 mのフィルムロールを用い、蒸着速度500 m/minで連続的に行った。

このようにして作られた多層フィルムは製造性、ラミネート加工性共に良好であり、接着性および酸素バリア性（初期：0.2 ml/m²·day、6%延伸後：0.2 ml/m²·day）も良好であった。

（実施例3）

実施例1で用いたのと同じポリプロピレンフィルムを基材として用い、該フィルムの表面を蒸着機内でCO₂とArからなる混合ガス（CO₂ガス含有量60 mol%）を用いてプラズマ処理した。次いで、プラズマ処理したフィルム表面に実施例1と同様にアルミニウムを蒸着した（OD：2.4）後、不飽和化合物としてアマニ油（ヨウ素価：182）を用いて、膜厚0.1 μm の高分子樹脂層を設けた。得られた多層フィルムを実施例1と同様に評価した。ラミネート加工性、接着性共に良好であり、酸素バリア性も初期値1.6 ml/m²·day（初期値）と高いバリア性を示した。また10%延伸後の酸素バリア性も5.0 ml/m²·dayと耐久性も良好であった。

（実施例4）

実施例3と同様にプラズマ処理したポリプロピレンフィルム上に、不飽和化合物としてキリ油（ヨウ素価：170）とリノール酸の混合物（リノール酸含有量：35重量%）を用い、実施例1と同様にして膜厚0.08 μm の高分子樹脂層

を設けた。次いで、該高分子樹脂層上に膜厚 $0.01\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムの金属酸化物膜を蒸着した。得られた多層フィルムはラミネート加工性、接着性共に良好であり、酸素バリアは初期値、 6% 延伸後共に $5.0\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ と良好なバリア性を示し、かつ透明性もすぐれていた。

産業上の利用の可能性

本発明により、安定した製造が可能であり、かつラミネート加工性、ガスバリア性などの品質に優れた多層フィルムを提供できる。

本発明の多層フィルムは、ガスバリア性を有する包装用金属蒸着フィルム、コンデンサ用の金属蒸着フィルムなどとして用いることができる。

請求の範囲

1. 基材上に高分子樹脂層と、金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜とが設けられ、かつ、該高分子樹脂層が分子内に少なくとも2個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物が重合されてなる高分子を、該高分子樹脂層の80重量%以上含むことを特徴とする多層フィルム。
2. 基材上に、高分子樹脂層と、金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜とが、この順に設けられた請求項1記載の多層フィルム。
3. 基材上に、金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜と、高分子樹脂層とが、この順に設けられた請求項1記載の多層フィルム。
4. 高分子樹脂層の厚みが0.02 μm 以上1 μm 以下である請求項1記載の多層フィルム。
5. 高分子樹脂層の厚みが0.05 μm 以上0.5 μm 以下である請求項4記載の多層フィルム。
6. 不飽和化合物が不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンから選ばれた1種以上の化合物である請求項1記載の多層フィルム。
7. 不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンが天然物質より分離した化合物である請求項6記載の多層フィルム。
8. 不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンが乾性油、半乾性油およびそれらの加水分解物より選ばれたもの、またはその成分の一部、あるいはそれらの混合物である請求項7記載の多層フィルム。
9. 乾性油、または半乾性油がヨウ素価100以上の化合物であることを特徴とする請求項8記載の多層フィルム。
10. 不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、および不飽和結合を有するテルペンがひまし油、椰子油、大豆油、アマニ油、パーム核油、サフラワ油、桐油、トール油、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、トリリノール酸グリセリド、トリリノレン酸グリセリド、シトラール、

ミトロネラール、ミトロネロール、ネロリドール、ゲラニオール、ミルセン、リナロール、およびリモネンから選ばれた１種以上の化合物である請求項６記載の多層フィルム。

１１． 包装用蒸着フィルム、またはコンデンサ用蒸着フィルムとして使用される請求項１記載の多層フィルム。

１２． 真空蒸着機内において、基材上に高分子樹脂層と金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜とを蒸着するに際して、分子内に少なくとも２個以上のエチレン結合および／またはアセチレン結合を有し、かつアクリル基およびメタクリル基を持たない不飽和化合物を蒸着し、次いで該不飽和化合物にエネルギー線を照射することにより前記高分子樹脂層を形成することを特徴とする多層フィルムの製造方法。

１３． 基材上に金属および／または金属酸化物を蒸着し、次いで該金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜上に前記不飽和化合物を蒸着し、次いで該不飽和化合物にエネルギー線を照射することにより高分子樹脂層を形成する請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

１４． 基材上に前記不飽和化合物を蒸着し、次いで該不飽和化合物にエネルギー線を照射することにより高分子樹脂層を形成し、該高分子樹脂層上に金属および／または金属酸化物を蒸着する請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

１５． 基材表面をあらかじめプラズマ処理する請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

１６． エネルギー線が紫外線、イオン、励起原子、および励起分子からなる群から選ばれた１種以上のエネルギー線である請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

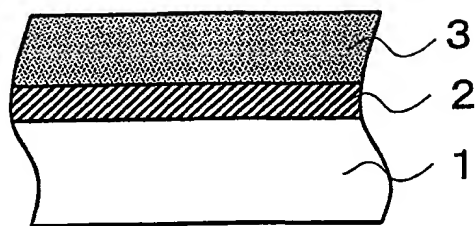
１７． エネルギー線が酸素原子を含む気体のプラズマである請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

１８． 不飽和化合物を蒸着する際、不飽和化合物を霧状にして加熱容器壁に衝突させることにより、該不飽和化合物を蒸発させ、基材上、あるいは金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜上に蒸着する請求項１２記載の多層フィルムの製造方法。

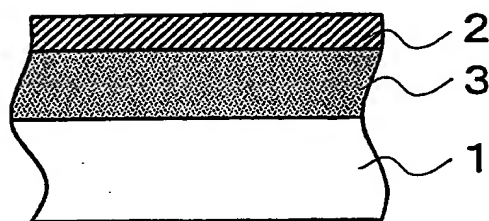
19. 不飽和化合物に電圧を印加することによって該化合物を霧状にする請求項18記載の多層フィルムの製造方法。

20. 不飽和化合物を霧状にして加熱容器壁に衝突させることにより、該不飽和化合物を蒸発させ、該加熱容器の開口部を通じて金属蒸着膜および／または金属酸化物蒸着膜上に蒸着する際、該加熱容器の開口部と金属蒸着膜、および／または金属酸化物蒸着膜との間に電圧を印加しながら該不飽和化合物を蒸着する請求項18記載の多層フィルムの製造方法。

第 1 図

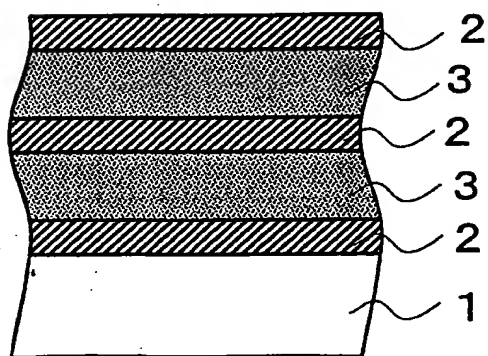


第 2 図



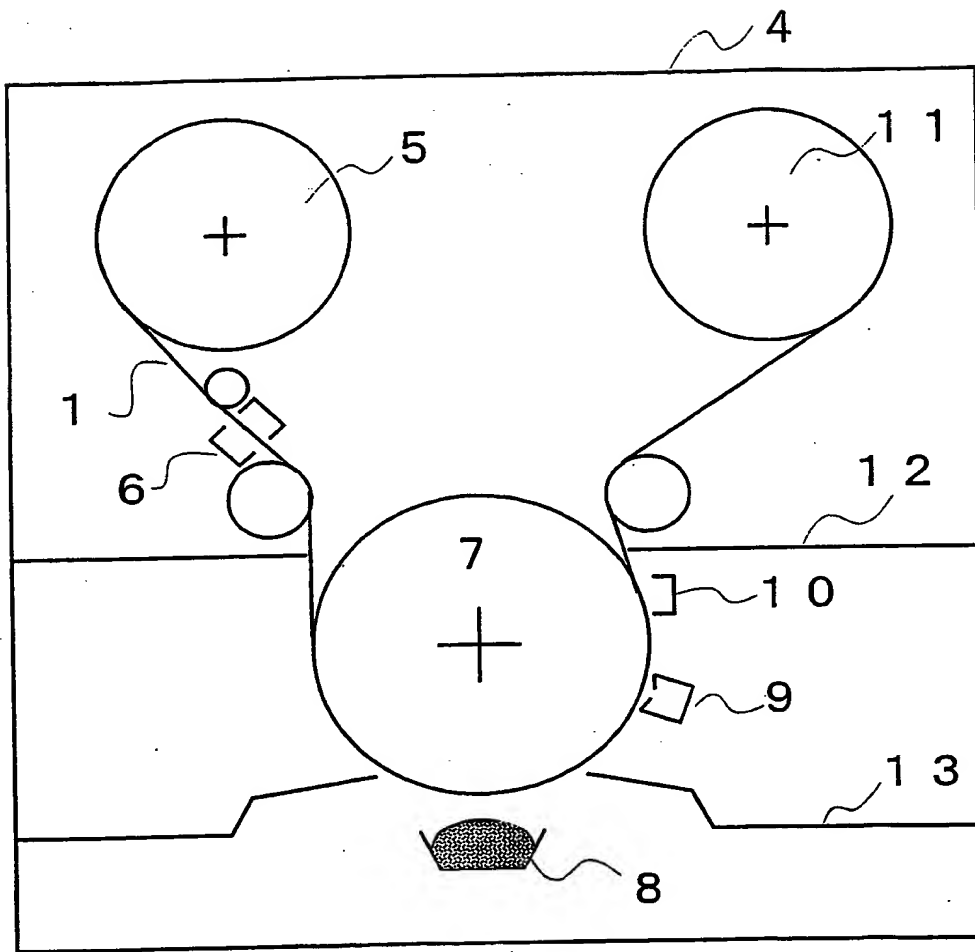
第 3 図

図 3



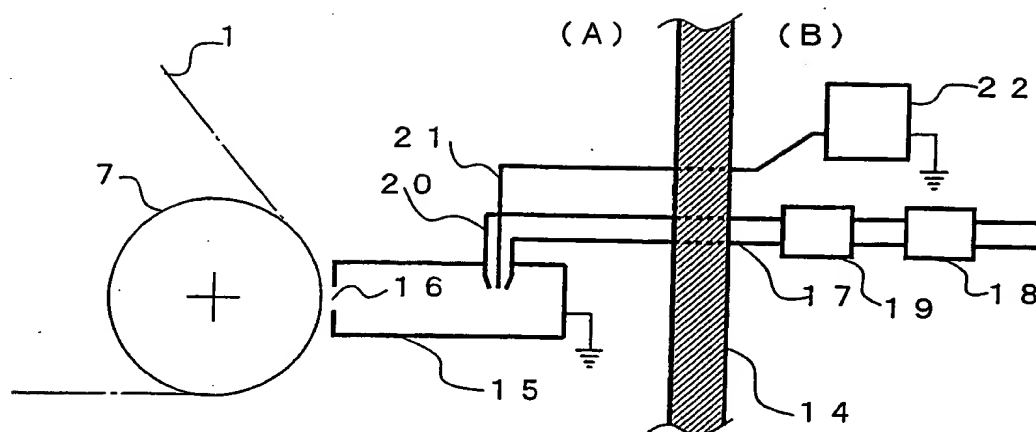
THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 4 図

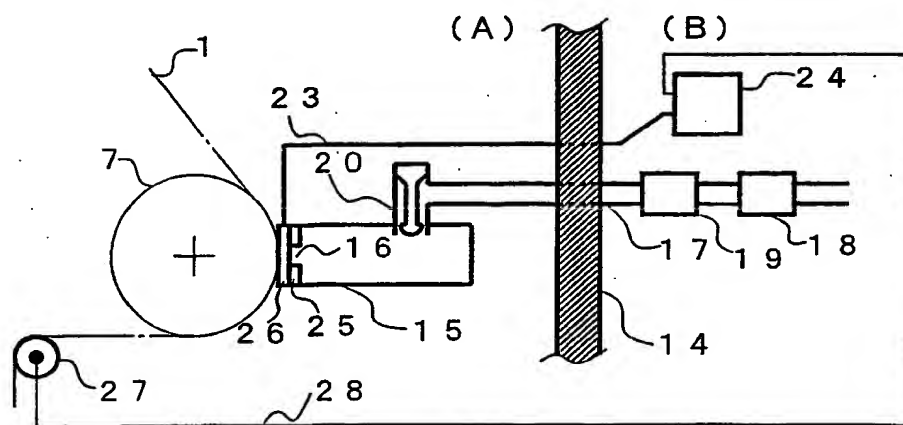


THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 5 図



第 6 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08, B32B9/00, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/08, B32B9/00, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-258333, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 November, 1986 (15.11.86), Full text (Family: none)	1-20
A	JP, 7-34220, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Full text (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2000 (27.03.00)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2000 (04.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08, B32B9/00, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08, B32B9/00, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 61-258333, A (富士写真フイルム株式会社), 15. 11月. 1986 (15. 11. 86), 全文献 (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 7-34220, A (大日本印刷株式会社), 3. 2月. 1995 (03. 02. 95), 全文献 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27. 03. 00

国際調査報告の発送日 04.04.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 印 4 S 7148
 鴨野研一
 電話番号 03-3581-1101 内線 6881

THIS PAGE BLANK (USPTO)